(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international



(43) Date de la publication internationale 31 juillet 2003 (31.07.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale WO 2003/062138 A3

- (51) Classification internationale des brevets⁷:
 C01B 37/00, 37/02, 33/38
- (21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2003/000167

(22) Date de dépôt international:

20 janvier 2003 (20.01.2003)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

- (30) Données relatives à la priorité : 02/00714 21 janvier 2002 (21.01.2002) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): RHO-DIA ELECTRONICS AND CATALYSIS [FR/FR]; Z.I. 26, rue Chef de Baie, F-17041 La Rochelle (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): AIRIAU, Marc [FR/FR]; 13, allée de Bourrienne, F-92500 Rucil-Malmaison (FR). CHANE-CHING, Jean-Yves [FR/FR]; 15, rue Suzanne, F-95600 Eaubonne (FR).
- (74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; RHODIA SER-VICES, Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de la Haic-Coq, F-93306 Aubervilliers (FR).

- (81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

avec rapport de recherche internationale

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale: 11 mars 200-

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: MESOSTRUCTURAL MATERIALS INCLUDING NANO-SCALE CRYSTALLINE PARTICLES COMPRISING A METAL IN SOLID SOLUTION WITHIN THE CRYSTALLINE STRUCTURE THEREOF

(54) Titre: MATERIAUX MESOSTRUCTURES INTEGRANT DES PARTICULES CRISTALLINES NANOMETRIQUES COMPRENANT UN METAL EN SOLUTION SOLIDE AU SEIN DE LEUR RESEAU CRISTALLIN

(57) Abstract: The invention relates to a mesostructural material, preferably thermally stable, comprising a mineral phase within which nano-scale particles of a metallic oxide are dispersed, selected from a cerium, zirconium, titanium or rare earth metal oxide other than that of cerium. Said oxide comprises at least one metallic element M in a cationic form in a solid solution within the crystalline structure of said oxide. The invention further relates to a method for production of such a material, particularly in the form of heterogeneous catalysts or as a support for catalytic species.

(57) Abrégé: La présente invention concerne un matériau mésostructuré, de préférence thermiquement stable, comprenant une phase minérale, au sein de laquelle sont dispersées des particules de dimensions nanométriques comprenant un oxyde métallique à l'état cristallin, choisi parmi un oxyde de cérium, un oxyde de zirconium, un oxyde de titane, ou un oxyde d'une terre rare autre que le cérium, ledit oxyde comprenant au moins un élément métallique M sous forme cationique, en solution solide au sein du réseau cristallin dudit oxyde.L'invention concerne également un procédé d'obtention d'un tel matériau, ainsi que les utilisations de ce type de matériau, notamment à titre de catalyseurs hétérogènes, ou à titre de support pour des espèces catalytiques.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No PCT/FR 03/00167

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C01B37/00 C01B37/02 C01B33/38 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 CO1B Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, EPO-Internal C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Category ° 1,11, WO 01 32558 A (RHODIA CHIMIE) Α 13-18, 10 May 2001 (2001-05-10) 22,24,25 cited in the application the whole document MULUKUTLA R S ET AL: "Nanoparticles of 1,22,24, Α RhOx in the MCM-41: a novel catalyst for NO-CO reaction in excess 02" SCRIPTA MATERIALIA, ELSEVIER, NEW YORK, NY, US, vol. 44, no. 8-9, 18 May 2001 (2001-05-18), pages 1695-1698, XP004327634 ISSN: 1359-6462 the whole document Patent family members are listed in annex. Further documents are listed in the continuation of box C. Special categories of cited documents : "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search 07/07/2003 24 June 2003 Authorized officer Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016 Rigondaud, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No
PCT/FR 03/00167

| | | PCT/FR 03/00167 | | |
|------------|--|-----------------------|--|--|
| C.(Continu | ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | | |
| Category * | Citation of document, with Indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | | |
| A | MOLLER K ET AL: "INCLUSION CHEMISTRY IN PERIODIC MESOPOROUS HOSTS" CHEMISTRY OF MATERIALS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, US, vol. 10, no. 10, 1 October 1998 (1998-10-01), pages 2950-2963, XP000782396 ISSN: 0897-4756 * pages 2952,2953 "2.4 Oxide and sulfide clusters" * | 1,22-25 | | |
| A | ARONSON B J ET AL: "SOLUTION-PHASE GRAFTING OF TITANIUM DIOXIDE ONTO THE PORE SURFACE OF MESOPOROUS SILICATES: SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION" CHEMISTRY OF MATERIALS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, US, vol. 9, no. 12, 1 December 1997 (1997-12-01), pages 2842-2851, XP000729213 ISSN: 0897-4756 page 2842 -page 2843 | 1,22,25 | | |
| Α | DAPURKAR S E ET AL: "Nanosized metal oxides in the mesopores of MCM-41 and MCM-48 silicates" CATAL TODAY; CATALYSIS TODAY JUL 1 2001, vol. 68, no. 1-3, 1 July 2001 (2001-07-01), pages 63-68, XP002217205 the whole document | 1,17 | | |
| A | KOEHN R ET AL: "IRON(III) OXIDE WITHIN MESOPOROUS MCM-48 SILICA PHASES: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION" MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS, MATERIALS RESEARCH SOCIETY, PITTSBURG, PA, US, vol. 547, 1999, pages 81-86, XP000921383 ISSN: 0272-9172 | | | |
| | | | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

முறையுள்ள on patent family members

| Interna | at Application No | |
|---------|-------------------|--|
| PCT/F | R 03/00167 | |

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----|----------------------------|------------------|
| WO 0132558 | A | 10-05-2001 | FR | 2800300 A1 | 04-05-2001 |
| | | | ΑŲ | 1286601 A | 14-05-2001 |
| | | | CA | 2389370 A1 | 10-05-2001 |
| | | | CN | 1391531 T | 15-01-2003 |
| | | | EP | 1228001 A1 | 07-08-2002 |
| | | | WO | 0132558 A1 | 10-05-2001 |
| | | | JP | 2003512992 T | 08-04-2003 |
| | | | NO | 20022068 A | 02-07-2002 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demai Internationale No PCT/FR 03/00167

| | | PCT/FR 03 | /00167 |
|--|---|--|--|
| A. CLASSE CIB 7 | MENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE C01B37/00 C01B37/02 C01B33/38 | 3 | |
| Selon la cla | ssification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classific | cation nationale et la CIB | |
| | NES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE | | |
| CIB 7 | tion minimale consultée (système de classification suivi des symboles cCO1B | de classement) | , |
| Documentat | tion consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où | i ces documents relèvent des domaines si | ur lesquels a porté la recherche |
| | nnées électronique consultée au cours de la recherche internationale (ta, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, EPO-Inter | | le, termes de recherche utilisés) |
| C. DOCUM | ENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
| Catégorie ° | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication | des passages pertinents | no. des revendications visées |
| Α | WO 01 32558 A (RHODIA CHIMIE) 10 mai 2001 (2001-05-10) cité dans la demande le document en entier | | 1,11, 13-18, 22,24,25 |
| А | MULUKUTLA R S ET AL: "Nanopartic RhOx in the MCM-41: a novel cataly NO-CO reaction in excess 02" SCRIPTA MATERIALIA, ELSEVIER, NEW NY, US, vol. 44, no. 8-9, 18 mai 2001 (2001-05-18), pages 16 XP004327634 ISSN: 1359-6462 le document en entier | yst for YORK, | 1,22,24, 25 |
| | la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents | Les documents de familles de bre | vets sont indiqués en annexe |
| "A" docume consid "E" docume ou apn "L" docume priorité autre c "O" docume une ex "P" docume postéri | ent définissant l'état général de la technique, non déré comme particullèrement pertinent ent antérieur, mais publié à la date de dépôt international és cette date ent pouvant jeter un doute sur une revendication de ou cité pour déterminer la date de publication d'une citation ou pour une raison spéciale (telle qu'Indiquée) ent se référant à une divulgation orale, à un usage, à prosition ou tous autres moyens ent publié avant la date de dépôt international, mais leurement à la date de priorité revendiquée "8 | document ultérieur publié après la date de priorité et n'appartenenant pa technique perlinent, mais cité pour co ou la théorie constituant la base de l'ir étre considérée comme nouvelle ou ce inventive par rapport au document coi rapport au document particulièrement pertinent; l'in e peut être considérée comme pertinent; l'in e peut être considérée comme implic lorsque le document est associé à un documents de même nature, cette cor pour une personne du métier document qui fait partie de la même far | s à l'état de la mprendre le principe ivention revendiquée ne peut promme impliquant une activité isldéré Isolément ivention revendiquée punt une activité iventive ivent |
| | 4 juin 2003 | Date d'expédition du présent rapport d 07/07/2003 | e recharche internationale |
| Nom et adre | sse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31–70) 340–3016 | Fonctionnaire autorisé Rigondaud, B | |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema Internationale No
PCT/FR 03/00167

| C (pulse) P | OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | PCT/FR 03/00167 | | |
|-------------|--|-------------------------------|--|--|
| Catégorie | | no. des revendications visées | | |
| A | MOLLER K ET AL: "INCLUSION CHEMISTRY IN PERIODIC MESOPOROUS HOSTS" CHEMISTRY OF MATERIALS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, US, vol. 10, no. 10, 1 octobre 1998 (1998-10-01), pages 2950-2963, XP000782396 ISSN: 0897-4756 * pages 2952,2953 "2.4 Oxide and sulfide clusters" * | 1,22-25 | | |
| A | ARONSON B J ET AL: "SOLUTION-PHASE GRAFTING OF TITANIUM DIOXIDE ONTO THE PORE SURFACE OF MESOPOROUS SILICATES: SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION" CHEMISTRY OF MATERIALS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, US, vol. 9, no. 12, 1 décembre 1997 (1997-12-01), pages 2842-2851, XP000729213 ISSN: 0897-4756 page 2842 -page 2843 | 1,22,25 | | |
| A | DAPURKAR S E ET AL: "Nanosized metal oxides in the mesopores of MCM-41 and MCM-48 silicates" CATAL TODAY;CATALYSIS TODAY JUL 1 2001, vol. 68, no. 1-3, 1 juillet 2001 (2001-07-01), pages 63-68, XP002217205 le document en entier | 1,17 | | |
| Ą | KOEHN R ET AL: "IRON(III) OXIDE WITHIN MESOPOROUS MCM-48 SILICA PHASES: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION" MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS, MATERIALS RESEARCH SOCIETY, PITTSBURG, PA, US, vol. 547, 1999, pages 81-86, XP000921383 ISSN: 0272-9172 | | | |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux memores de familles de brevets

Demar Internationale No
PCT/FR 03/00167

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|---|------------------------|----|---|---------------------|
| WO 0132558 | A | 10-05-2001 | FR | 2800300 A1 | 04-05-2001 |
| | | | ΑU | 1286601 A | 14-05-2001 |
| | | | CA | 2389370 A1 | 10-05-2001 |
| | | | CN | 1391531 T | 15-01-2003 |
| | | | EP | 1228001 A1 | 07-08-2002 |
| | | | WO | 0132558 A1 | 10-05-2001 |
| | | | JP | 2003512992 T | 08-04-2003 |
| | | | ИО | 20022068 A | 02-07-2002 |